МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ СОПОЛИМЕРОВ

Шамуратова Махинабану
Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
E-mail: shamuratovamr@mail.ru
Абдикамалова Азиза
Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан
Эшметов Иззат
Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан

Аннотация. В работе представлен комплексный анализ молекулярно-массовых характеристик и структурных особенностей гидролизованных сополимеров акриламида и малеиновой кислоты, синтезированных методом радикальной сополимеризации при варьировании мольного соотношения мономеров (1:1–10:1), температуры (40–60°C) и продолжительности реакции (1–6 ч). Установлено, что при оптимальных условиях акриламида (АА) к малеиновой кислоте (МК) (АА:МК = 5:1, 50–55°C, 4 ч) достигается высокая среднемассовая молекулярная масса (Mw ≈ 2 800–3 000 кДа) при индексе полидисперсности PDI≈1,5–1,7. Таким образом, комплексное исследование позволило выявить взаимосвязь условий синтеза, молекулярно-массовых характеристик и химической структуры сополимеров. Полученные результаты создают научную основу для целенаправленного подбора параметров синтеза и разработки водорастворимых анионных сополимеров с заданными функциональными свойствами, перспективных для применения в коллоидной химии, реологии и технологиях структурообразования дисперсных систем.

Ключевые слова: синтез, сополимер, молекулярно-массовое распределение, вискозиметрия, зарядность, дисперсная система.

Annotatsiya. Maqolada monomerlarning molyar nisbati (1:1–10:1), harorat (40–60°C) va reaksiya vaqti (1–6 soat) o'zgarib turadigan radikal kopolimerizatsiya orqali sintezlangan akrilamid va malein kislotasining gidrolizlangan kopolimerlarining molekulyar og'irlik xususiyatlari va strukturaviy xususiyatlarining keng qamrovli tahlili keltirilgan. Akrilamid (AA) ning malein kislotasiga (MA) optimal sharoitlarda (AA:MA = 5:1, 50–55°C, 4 soat), polidisperslik indeksi PDI≈1.5–1.7 bilan yuqori o'rtacha molekulyar og'irlikka (Mw ≈ 2800–3000 kDa) erishishi aniqlandi. Shunday qilib, keng qamrovli tadqiqot

ISSN 3030-3907

sintez sharoitlari, molekulyar og'irlik xususiyatlari va kopolimerlarning kimyoviy tuzilishi o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlash imkonini berdi. Olingan natijalar sintez parametrlarini maqsadli tanlash va kolloid kimyo, reologiya va dispers tizimlarning strukturasini shakllantirish texnologiyalarida foydalanish uchun istiqbolli bo'lgan belgilangan funktsional xususiyatlarga ega suvda eruvchan anion kopolimerlarini ishlab chiqish uchun ilmiy asos yaratadi.

Kalit so'zlar: sintez, sopolimer, molekulyar og'irlik taqsimoti, viskozimetriya, zaryad, dispers tizim.

Abstract. The article presents a comprehensive analysis of the molecular-mass characteristics and structural features of hydrolyzed copolymers of acrylamides and maleic acid, synthesized by the method of radical copolymerization with variation of the mole ratio of monomers (1:1-10:1), temperature (40-60°C) and reaction duration (1-6 h). The polydispersity index PDI 1.5-1.7 has been found to result in a high average molecular mass (Mw 2 800-3,000 kDa) under optimal conditions with acrylamides (AA) and maleic acid (MK). Thus, a comprehensive study revealed the relationship between synthesis conditions, molecular-mass characteristics and chemical structure of copolymers. Water-soluble anionic copolymers with specific functional properties, which are promising for application in colloid chemistry, rheology, and structuration technologies of dispersed systems, are based on the scientific basis provided by the results.

Keywords: synthesis, copolymer, molecular mass distribution, viscosimetry, charge, dispersion system.

ВВЕДЕНИЕ.

На сегодняшний день во всем мире активно проводятся исследования по созданию технологии производства и применения перспективных структурообразующих сополимеров акриламида и малеиновой кислоты для повышения водопрочных агрегатов почв. В связи с этим особое внимание уделяется обоснованию научных решений, в том числе разработке методов синтеза с управляемой молекулярной массой и степенью диссоциации макромолекул, установлению зависимости вязкостных характеристик растворов от соотношения мономеров, температуры и времени полимеризации, анализу молекулярно-массового распределения и конфигурации цепей.

В исследованиях [1-4] изложены, что сополимеры акриламида с малеиновой кислотой содержат в основной цепи повторяющиеся звенья двух типов: –CH_2–CH($CONH_2$)– от акриламида и –CH–CH(COOH–COOH)– от малеиновой кислоты. Распределение звеньев вдоль цепи, как правило, статистическое, но с элементами чередования: последовательности вида ...

ISSN 3030-3907

(акриламид – малеиновая кислота) n.. преобладают над случайным размещением, особенно при близкой стехиометрии и в протонированной форме. Тем не менее, длинные подряд идущие блоки акриламидных звеньев тоже могут присутствовать, особенно если акриламида в питательной смеси намного больше, чем в малеиновой кислоте. В связи с этим свойства сополимера могут варьировать по длине цепи (например, части макромолекулы, синтезированные в начале и в конце реакции, могут иметь разное соотношение звеньев, если реакция проводилась до глубокого превращения). В исследовании для изучения однородности состава применяли фракционирование и полярографический анализ: было подтверждено, что при неблагоприятных условиях сополимеры акриламид-малеиновая кислота могут быть композиционно неоднородными. Поэтому для критических применений (например, в аналитической химии или для исследовательских целей) сополимеры синтезируют при низкой степени превращения (<=10%) и, при необходимости, фракционируют (осаждением фракций или хроматографически), чтобы получить образцы с равномерным содержанием звеньев.

Средняя молекулярная масса и особенно вид ММР, в свою очередь, во многом определяют механические свойства полимеров. Значение молекулярной массы и вид ММР зависят от способа [5] и условий получения полимера [6]. Современные прикладные задачи в экологии, сельском хозяйстве, водоподготовке и геотехнике требуют разработки материалов с управляемыми коллоидно-химическими и реологическими свойствами. Водорастворимые сополимеры акриламида с кислородсодержащими мономерами, в частности с малеиновой кислотой, сочетают высокую молекулярную массу макромолекул с наличием карбоксильных функциональных групп, что делает их эффективными флокулянтами, структурантами почв, ингибиторами накипи и загустителями технологических сред. Практическая ценность таких материалов определяется не только средней молекулярной массой (Mw), но и формой молекулярно-массового распределения (полидисперсностью, PDI), а также распределением функциональных групп вдоль цепей, а изменения в этих параметрах напрямую влияют на вязкость, ассоциацию цепей, адсорбцию на минералах и, как следствие, на рабочие характеристики сополимеров в полевых и технологических условиях [7].

Актуальность разработки методологии синтеза и аналитического исследования сополимеров акриламида и малеиновой кислоты обусловлена востребованностью полимеров с точно заданным функциональным составом

ISSN 3030-3907

и молекулярно-массовыми характеристиками для решения прикладных задач от эффективной флокуляции и водоочистки до стабилизации грунтов и управления реологией технологических суспензий.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. В качестве объектов исследования выбраны акриламид (Sigma-Aldrich, CAS № 79-06-1) с чистотой не ниже 99 %, плотностью 1,30 г/см^3, температурой плавления 84,6 °C, температурой кипения 160 °C и малеиновая кислота (Sigma-Aldrich, CAS № 108-31-6) с чистотой ≥99 %, плотностью 1,48 г/см^3, температурой плавления 52,8 °C и температурой кипения 202 °C – мономеры, сополимеры которых находят широкое применение в коллоидно-химических процессах. Их сополимеризация проведены в водном растворе при продолжительности времени от 1-6 часов и температуре от 45-60 °C, для инициирования использованы свободнорадикальные инициаторы: типичные персульфаты (например, $K_2S_2O_8$) при повышенной температуре 50–70 °C, либо персульфаты в сочетании с восстановителем (Na_2SO_3) или катализатором-амином (N,N,N′,N′-тетраметилэтилендиамин, ТМЭД) для запуска реакции при более низкой температуре в течение 2-3часов. Вискозиметрия (метод Марка–Куна–Хаувинка) остаётся доступным и чувствительным методом для получения условных оценок молекулярной массы на основе характерической вязкости [η]. Этот метод хорошо показывает тренды при сериях синтеза и удобен для лабораторной оптимизации реакционных условий. Наиболее широкое применение для определения молекулярной массы нашла формула МаркаХувинка, выражающая зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы [8-10]. Калибровочный график строили на серии водорастворимых полиакриламидов с известными значениями средневзвешенной молекулярной массы (Mw от 50 до 2000 кДа), что обеспечивало линейную зависимость логарифма Mw от объёма удерживания. Хроматограммы обрабатывали в программном пакете Agilent GPC/SEC Toolkit, по которым рассчитывали числовую (Mn) и средневзвешенную (Mw) молекулярные массы, а показатель полидисперсности определяли как отношение Mw/Mn.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ. Сополимеризацию акриламида (АА) с малеиновой кислотой (МК) выполняли в боросиликатном реакторе GRL с механическим перемешиванием, оборудованном обратным холодильником, термометром, системой термостатирования и возможностью продувки аргоном или азотом. В реакционный сосуд последовательно загружали рассчитанное количество мономеров (суммарная масса 10 г) и 100 мл дистиллированной воды; мольное соотношение АА:МК варьировали

ISSN 3030-3907

от 1:1 до 10:1. После добавления воды смесь дегазировали инертным газом для удаления растворённого кислорода, затем нагревали до 40°C и вводили инициатор радикальной полимеризации персульфат калия (0,1 мас.% от суммарной массы мономеров). Систему повторно дегазировали, герметизировали и продолжали полимеризацию при заданной температуре (40–60°C) в течение заранее определённого времени.

По окончании реакции реакционную среду охлаждали до комнатной температуры и вносили эквимольное количество NaOH относительно общей массы мономеров. Щелочной гидролиз проводили при 50°C в течение 2 ч с целью частичного превращения амидных групп в карбоксилаты. Для выделения сополимера смесь осаждали ацетоном, промывали тем же растворителем до удаления непрореагировавших мономеров и примесей, а затем сушили полученный осадок до постоянной массы при температуре не выше 60°C.

Анализ молекулярной массы и молекулярно-массового распределения сополимеров акриламида и малеиновой кислоты является одной из важных характеристик, поскольку от длины полимерных цепей и однородности макромолекул напрямую зависят реологические свойства, эффективность флокуляции и способность к формированию устойчивых коллоидных систем. Определение молекулярной массы и выхода синтеза сополимеров акриламида и малеиновой кислоты имеет ключевое значение для прогнозирования их реологических и структурообразующих свойств. Измерение вязкости разбавленных растворов проводили при 25 °C на вискозиметре типа Уббелоде. В дистиллированной воде готовили серию полимерных растворов концентрацией 0,1–1,0 г/дл и фиксировали время их истечения и время истечения чистого растворителя (дистиллированной воды). В таблице 1 показаны значения K и a при разных соотношениях мономеров AA и МК.

Таблица 1

Значения K и α при разных соотношениях мономеров AA и МК

Константы	10/1	7/1	5/1	3/1	1/1
K	0,058	0,057	0,055	0,050	0,038
α	0,791	0,788	0,783	0,775	0,750

Как можно увидеть из данных табл.1 с увеличением содержания акриламида в сополимере константа K возрастает (с 0,038 при 1:1 до 0,058

ISSN 3030-3907

при 10:1), что отражает уменьшение вклада карбоксильных групп в расширение цепей и усиление влияния молекулярной массы на вязкость. Одновременно показатель α увеличивается от 0,75 до 0,79, указывая на более выраженное гидродинамическое «раскручивание» длинных макромолекул при высоком содержании неионогенных акриламидных звеньев. Таким образом, с ростом доли АА структуре сополимера свойственно усиление зависимости вязкости от молекулярной массы и снижение влияния ионного расширения, обеспечиваемого малеиновой кислотой.

Далее для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения сополимеров акриламида и малеиновой кислоты была применена гель-проникающая хроматография в водной фазе на УФ-высокопроизводительной системе Agilent 1260 Infinity II, оснащённой детектором дифференциального рефракционного индекса. Сухие образцы сополимера предварительно растворяли в деионизированной воде при концентрации 2–3 мг/мл и выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре с мягким перемешиванием для полного раскрытия макромолекул. Перед измерением растворы фильтровали через полипропиленовый мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм для удаления нерастворимых фракций и предотвращения засорения колонок. В качестве стационарной фазы последовательно соединили две колонки PL Aquagel-OH Mixed-M (300×7,5 мм, 8 мкм), термостатированные при 30 °C. Элюентом служил буферный раствор фосфата натрия концентрацией 0,1 моль/л (pH 7,0) с добавлением 0,02 % NaN_3, прокачиваемый со скоростью 0,8 мл/мин. Калибровочный график строили на серии водорастворимых полиакриламидов с известными значениями средневзвешенной молекулярной массы (Mw от 50 до 2000 кДа), что обеспечивало линейную зависимость логарифма Mw от объёма удерживания. Хроматограммы обрабатывали в программном пакете Agilent GPC/SEC Toolkit, по которым рассчитывали числовую (Mn) и средневзвешенную (Mw) молекулярные массы, а показатель полидисперсности определяли как отношение Mw/Mn.

Определение молекулярной массы и выхода синтеза сополимеров акриламида и малеиновой кислоты имеет ключевое значение для прогнозирования их реологических и структурообразующих свойств. Средняя молекулярная масса оказывает прямое влияние на вязкость, прочность и стабильность коллоидных систем, а выход реакции отражает эффективность выбранных условий полимеризации и экономическую целесообразность процесса (табл.2).

ISSN 3030-3907

Таблица 2

Выход сополимеризации при разных температурах и продолжительности (4 и 6 ч) реакции, %

Соотношение АА/МК	Температура, °C					
	50		55		60	
	4 ч	6 ч	4 ч	6 ч	4 ч	6 ч
1 : 1	84	82	83	86	83	81
3 : 1	82	88	90	92	94	95
5 : 1	92	94	96	96	98	98
7 : 1	95	96	98	98	99	99
10 : 1	94	95	97	97	99	99

Как показывают табличные данные 2 при соотношении АА/МК = 1:1 выход сополимеризации остаётся сравнительно невысоким и лишь едва колеблется в диапазоне 81–86 %, поскольку эквимолярное содержание малеиновой кислоты создаёт кислую среду, затормаживающую шаг роста радикала и приводящую к значительному числу преждевременных обрывов цепей. Повышение температуры с 50 до 60 °C и увеличение времени с 4 до 6 ч лишь незначительно изменяют конверсию, так как реакция акриламида и малеиновой кислоты в равных долях требует дополнительной нейтрализации для оптимального протекания; без этого процесса дальнейшее повышение Т и продолжительности несущественно увеличивает молекулярную массу и выход.

При АА/МК = 3:1 увеличение температуры с 50 до 60 °C даёт заметный прирост выхода от 82 % до 94–95 %, а продление реакции до 6 ч усиливает эффект на 2–4 %. Это связано с тем, что при умеренном избытке акриламида в первой фазе роста формируются сравнительно короткие цепи, и повышение Т ускоряет распад инициатора, увеличивая концентрацию радикалов и тем самым подавляя долю преждевременной терминации. Дополнительное время даёт этим радикалам шанс присоединить больше мономера, что приводит к повышению степени превращения. Для составов 5:1–10:1 уже при 50 °C и 4 ч достигается высокая конверсия (92–94 %), поскольку акриламид радикально полимеризуется гораздо быстрее малеиновой кислоты, и реакция

ISSN 3030-3907

преимущественно идет по росту длинных цепей. Повышение температуры до 55 °C поднимает выход до 96–97 %, поскольку ускоренный распад персульфата калия способствует дополнительному вовлечению неиспользованного мономера без заметного увеличения терминации. Дальнейшее повышение до 60 °C и продление до 6 ч лишь слегка увеличивают выход до 98–99 %, что говорит о близости к максимальной степени превращения: практически весь мономер уже вступил в реакцию, и дополнительное время или энергия лишь завершает незначительные остаточные процессы.

Таким образом, в более акриламидных системах эффективность полимеризации определяется главным образом быстротой роста цепей, а не кислотностью среды. Минимальный прирост выхода при ужесточении условий указывает, что при составах ≥ 5:1 реакция уже близка к полному превращению в течение 4 ч при 50 °C, а повышение температуры и времени используется главным образом для доведения остаточного мономера до полимера, но не для значительно более высокого выхода. В то же время при низких долях акриламида (1:1 и 3:1) более жесткие условия необходимы, чтобы компенсировать затормаживающее действие малеиновой кислоты и повысить степень превращения.

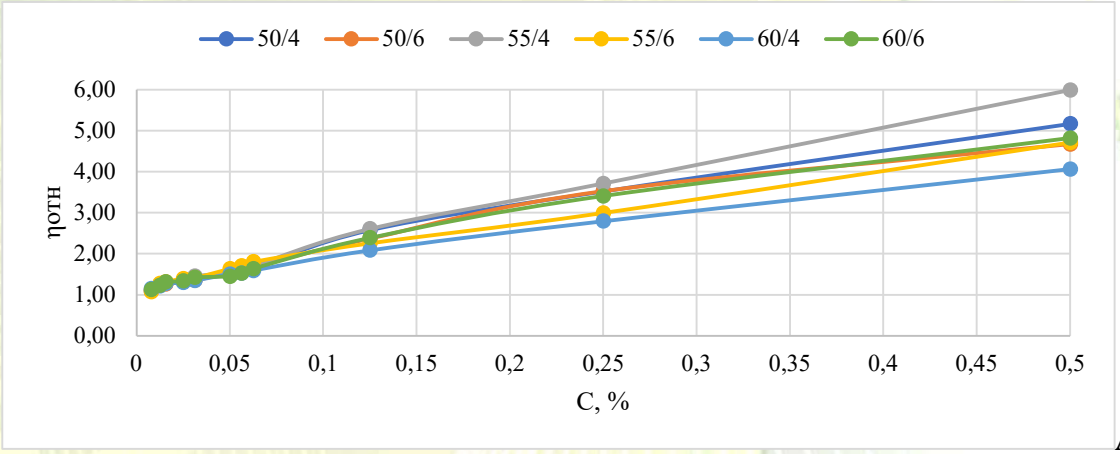
На рисунке 1 иллюстрированы влияния изменения соотношения мономеров и температуры синтеза на вязкостные характеристики растворов сополимеров акриламида и малеиновой кислоты при разных мольных соотношениях мономеров для выявления оптимальных сроков полимеризации с получением полимеров с заданными структурообразующими характеристиками.

Изменение молярного соотношения акриламида и малеиновой кислоты оказывает прямое влияние на величину и характер вязкостного поведения водных растворов сополимеров, поскольку доля карбоксильных звеньев определяет степень гидратации и межмолекулярных взаимодействий. Понимание этой зависимости необходимо для целенаправленного синтеза полимеров с предсказуемыми реологическими свойствами и максимальной эффективностью в процессах флокуляции, стабилизации суспензий и регулирования текучести технологических жидкостей.

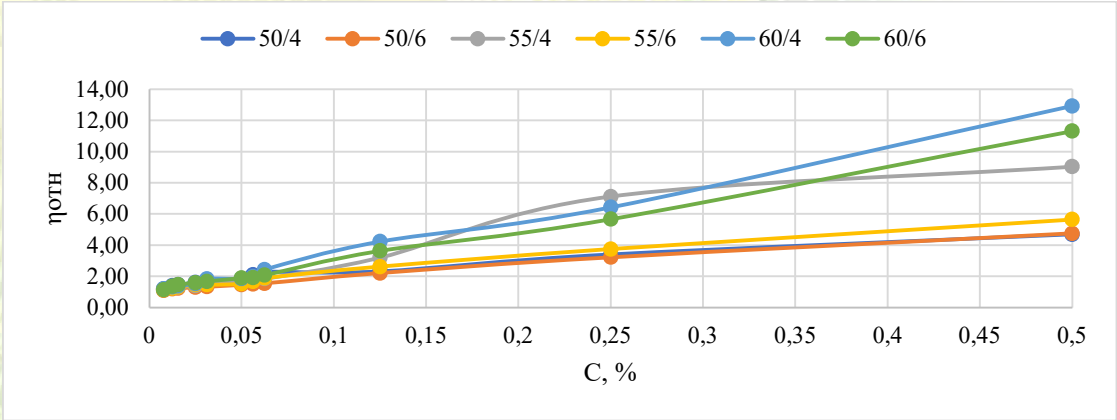
Мольное соотношение акриламида (АА) к малеиновой кислоте (МК) существенно влияет на молекулярную структуру получаемого сополимера и, как следствие, на вязкость его водных растворов. Проведенные исследования показывают результаты, что максимальные вязкостные характеристики достигаются при преобладании акриламида – около 7:1 (АА:МК). В

ISSN 3030-3907

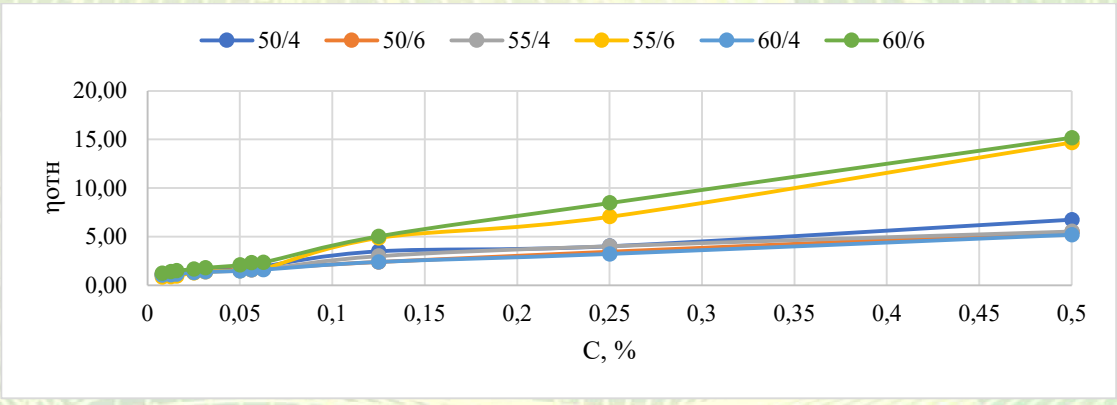
частности, при соотношении ~7:1 образуются сополимеры с наибольшей средней молекулярной массой (порядка 2,5–2,8 млн Да), как и [16] и высокой концентрацией зарядных групп, что обеспечивает высокую вязкость раствора. Так, образец с АА/МК = 7:1, синтезированный при оптимальных условиях (например, ~60 °С, >4 ч), демонстрирует наиболее высокую относительную вязкость – при концентрации полимера 0,5% она достигает ~15 (в относительных единицах) против ~5–6 для образцов с более высоким содержанием кислоты.



А.



Б.



В.

Рис. 1. Зависимость относительной вязкости от концентрации сополимера при различной температуре 50; 55 и 60°С и продолжительности процесса сополимеризации 4 и 6 часов: а) АК/МК=3/1; б) АК/МК=5/1; в) АК/МК=7/1

ISSN 3030-3907

При более высоком содержании МК (меньшее соотношение АА/МК, например 1:1) наблюдается заметное снижение вязкости растворов. В образцах с АА/МК = 3:1 максимальная относительная вязкость (при 0,5% растворе) составила ~5–6, что значительно ниже, чем у полимеров с преобладанием акриламида. Это связано с тем, что избыток малеиновой кислоты в исходной смеси приводит к образованию обособленных фрагментов полимера, состоящих из последовательностей МК–МК (олигомеров).

Таким образом, оптимум состава находится в промежуточной области: достаточно высокая доля акриламида, чтобы получить длинные цепи, но при этом присутствие ~12–20% звеньев кислоты, чтобы обеспечить полимеру необходимую анионность. Экспериментально было показано, что при мольном соотношении МК:АА = 1:7–1:8 (т.е. АА:МК ≈ 7:1–8:1) сополимеры имеют наивысшую вязкость раствора. В этих условиях выход полимера также максимален (≈98 %) по сравнению с более кислым составом 1:5 (≈93 %) или более щелочным 1:10 (≈96 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. В результате проведённых исследований установлены, что ключевые закономерности влияния параметров радикальной сополимеризации акриламида с малеиновой кислотой на вязкостные, молекулярно-массовые и структурные характеристики получаемых сополимеров.

В ходе экспериментов выявлены, что варьирование мольного соотношения мономеров с изменением температуры полимеризации выявило, что оптимальным с точки зрения сочетания высокой молекулярной массы и достаточной функционализации оказалось соотношение примерно 5:1-7:1 (АА:МК) при умеренных температурах (50–55 °C), когда обеспечивалась активная радикальная цепная полимеризация с минимизацией чрезмерного прекращения роста и в то же время вводилось значимое содержание карбоксилатов. Избыток акриламида (7:1 и 10:1) способствовал формированию более длинных цепей, но снижал относительное содержание функциональных групп малеиновой кислоты, тогда как повышенная доля малеиновой кислоты (3:1 и ниже) приводила к уменьшению молекулярной массы из-за роста вероятности завершения цепей и повышенной чувствительности к диспропорционированию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Aidarova S., Sharipova A., Krägel J., Miller R. Polyelectrolyte/surfactant mixtures in the bulk and at water/oil interfaces. Adv. Colloid Interface Sci. 2014. Vol. 205. PP. 87-93.

ISSN 3030-3907

2. Aidarova S.B. et al. Effect of electrolyte on adsorption of polyallyl amine hydrochloride/sodium dodecyl sulphate at water/tetradecane interface. Colloids Surf. A. 2014. Vol. 460. PP. 11-17.
3. Philip, J.; Gnana Prakash, G.; Jaykumar, T.; Kalyanasundaran, P.; Mondian-Monvial O., Raj, B. Interaction between Emulsion Droplets in the Presence of Polymer−Surfactant Complexes. Langmuir. 2002, 18, 4625-4631.
4. Philip, J.; Gnana Prakash, G.; Jaykumar, T.; Kalyanasundaran, P.; Mondian-Monvial O., Raj, B. Three Distinct Scenarios under Polymer, Surfactant, and Colloidal Interaction. Macromolecules. 2003, 36, 9230-9236.
5. Энциклопедия полимеров/ Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. 576 с.
6. Kuldasheva Sh.A., Abdikamalova A.B., Eshmetov I.D., Adizova N. Dauletbayeva R.K. Karimova G.M. Suvda eruvchan polielektrolit – tuproqlar strukturantini olish usuli. Foydali Model Patenti. № Fap 2766. O'zbekiston Respublikasi Adliya Vazirligi.
7. Даулетбаева Р.К. Коллоидно-химические характеристики гидролизованных сополимеров акриламида с акриловой кислотой и их влияние на реологические и структурные свойства водных дисперсий. Дисс. докт. философии PhD по хим.наук. 2025.
8. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. Учебное пособие для университетов, изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия. 1971. 520 с.
9. Торопцева А.М. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. проф. А.Ф. Николаева. Л.: Химия. 1972. 416 с.
10. Лычкин И.П., Филимонова О.Н. // Межвузовский сборник научных трудов «Экология и безопасность жизнедеятельности». Воронеж: ВГТА. 1996. Вып. 1. С. 12-15.

ISSN 3030-3907